

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/007197 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B32B 27/36 (74) 代理人: 鎌田 文二, 外(KAMADA,Bunji et al.); 〒542-0073 大阪府 大阪市 中央区日本橋一丁目 1 8 番 1 2 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008821
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-202710 2002 年 7 月 11 日 (11.07.2002) JP  
特願 2002-304281  
2002 年 10 月 18 日 (18.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都 千代田区 丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 江川 洋介 (EGAWA,Yosuke) [JP/JP]; 〒526-0023 滋賀県 長浜市 三ツ矢町 5 番 8 号 三菱樹脂株式会社長浜工場内 Shiga (JP).
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2004/007197 A1

(54) Title: BIODEGRADABLE LAMINATE SHEET AND MOLDED ITEM FROM BIODEGRADABLE LAMINATE SHEET

(54) 発明の名称: 生分解性積層シート、及びこの生分解性積層シートを用いた成形体

(57) Abstract: A biodegradable laminate sheet comprising a layer of unoriented polylactic acid resin of 20% or less crystallization degree and a layer of biodegradable resin other than polylactic acid resins. This is to provide a molded item which is excellent in heat resistance, impact resistance, transparency and moldability.

(57) 要約: 耐熱性、耐衝撃性、透明性及び成形性に優れた成形体を提供することを目的とした、結晶化度が20%以下の未延伸ポリ乳酸系樹脂層と、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂層とを有する生分解性積層シートである。

## 明 細 書

生分解性積層シート、及びこの生分解性積層シートを用いた成形体

## 技術分野

本発明は、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、及びプレス成形等の種々の成形が可能なポリ乳酸系樹脂を用いた生分解性積層シート、及び該積層シートの成形方法、並びに該積層シートから得られる成形体に関する。さらに詳しくは耐熱性、耐衝撃性、及び成形加工性に優れ、自然環境下で分解するポリ乳酸系樹脂を用いた生分解性積層シート、及び該積層シートの成形方法、並びに該積層シートから得られるカップ、トレー等の食品容器やプリスター包材、ホットフィル容器、プラスチックケース、あるいは電子部品搬送用トレー、キャリアテープ等の成形体に関する。

## 背景技術

カップ、トレー等の食品容器やプリスターパック、ホットフィル用容器、プラスチックケース、あるいは電子部品搬送用トレー、キャリアテープ等の材料として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレート等が用いられてきた。これらプラスチック製品等は一般に使い捨てされるものであり、使用后、廃棄する際に、焼却又は埋立等の処分が問題となっている。ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等の樹脂は、燃焼時の発熱量が多く、燃焼処理中に焼却炉をいためる恐れがあり、ポリ塩化ビニルは焼却時に有害なガスを発生する。

一方、埋立処分においても、これらのプラスチック製品は化学的安定性が高いので自然環境下でほとんど分解されず半永久的に土中に残留し、ゴミ処理用地の能力を短期間で飽和させてしまう。また、自然環境中に投棄されると、景観を損なったり海洋生物等の生活環境を破壊する。

そこで、環境保護の観点から、近年においては、生分解性の材料の研究、開発が活発に行われている。その注目されている生分解性の材料の1つとして、ポリ乳酸がある。ポリ乳酸系樹脂は、生分解性であるので土中や水中で自然に加水分解が進行し、微生物により無害な分解物となる。また、燃焼熱量が小さいので焼却処分を行ったとしても炉を傷めない。

さらに、出発原料が植物由来であるため、枯渇する石油資源から脱却できる等の特長も有している。

ところが、ポリ乳酸系樹脂は耐熱性が低く、加熱食品を入れるような容器や熱湯を注ぎ込むための容器等、高温での使用には適していなかった。また、ポリ乳酸系樹脂製シート及びその成形体を貯蔵や輸送する場合、貯蔵庫や輸送中のトラック、また船の内部は夏期等になると高温に達することも少なくないため、変形や融着等の問題が発生することがあった。

ポリ乳酸系樹脂に耐熱性を付与する技術として、成形工程において、金型をポリ乳酸系樹脂の結晶化温度近傍（ $80 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ）に保持し、金型内でポリ乳酸を高度に結晶化させることにより耐熱性を付与する方法がある。しかし、この方法では、成形したポリ乳酸を金型内で結晶化させるため、結晶化が完了する間、成形体を金型内で保持しなければならない、通常の成形よりも成形サイクルが長くなり、製造コストが高くなる。また、金型を加温する必要があるため、加温設備も必要である。

また、成形後にアニール処理をしてポリ乳酸系樹脂を高度に後結晶化させることにより耐熱性を付与する方法がある。しかし、この方法では、ポリ乳酸系樹脂の成形体を後結晶化させる過程で成形体に変形し、寸法精度に問題を生じる場合があり、また後結晶化させる工程が必要なため、製造コストが高くなる。

ポリ乳酸系樹脂に耐熱性を付与する別の方法として、ポリ乳酸を主成分とする乳酸系ポリマーシートをアニーリング処理により予備結晶化させて貯蔵弾性率を所定範囲とした後、加熱された金型で成形を行う方法が知られている（特許文献1参照）。しかし、この方法でも、耐熱性のある成形体を得るために、金型の温度をポリ乳酸系樹脂の結晶化温度近傍（ $80 \sim 130^{\circ}\text{C}$ ）に保持し、金型内でポリ乳酸系樹脂の結晶化を完了させる必要があり、金型を加温する設備も必要である。また、この方法では通常の成形よりも成形サイクルが長くなり、製造コストが高くなる。

さらに前記に記載したようなポリ乳酸系樹脂を結晶化させる方法では、球晶の成長によって得られる成形体は基本的に不透明となってしまう、その結果透明性のある成形体を得ることは困難である。

一方、ポリ乳酸系樹脂とポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族ポリエステルとの積層シート、及び積層フィルムに関する技術として、数平均分子量1万以上の脂肪族ポリエステルフィルムとポリ乳酸系樹脂の積層フィルム（特許文献2参照）や、ポリ乳酸系樹脂とポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族ポリエステルとの積層フィルム（特許文献3参照）等が知られている。

（特許文献1）特開平8-73628号公報。

(特許文献 2) 特開平 8 - 8 5 1 9 4 号公報。

(特許文献 3) 特開平 1 0 - 6 4 4 5 公報。

#### 発明が解決しようとする課題

しかしながら、前記の特許文献 2 や 3 に記載されている積層フィルムとして用いるポリ乳酸系樹脂は延伸されたものであり、また技術的課題も包装袋のヒートシール性の改良を目的としている。

そこで、この発明は、耐熱性、耐衝撃性、透明性及び成形性に優れた成形体を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

上述の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ポリ乳酸系樹脂とポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂を積層することで真空成形、圧空成形、真空圧空成形、及びプレス成形等の種々の成形が可能であり、かつ金型をポリ乳酸系樹脂の結晶化近傍（80～130℃）に保持しなくても耐熱性のある成形体を得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

本出願に係わる生分解性積層シートに関する発明は、結晶化度が 20% 以下の未延伸ポリ乳酸系樹脂層と、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂層とを有するシートにかかるものである。

さらに、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂層として、ガラス転移温度が 0℃ 以下、及び融点が 80℃ 以上のポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族ポリエステル層を用いることができる。

また、少なくとも 3 層から形成し、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂層が両外層を構成し、前記未延伸ポリ乳酸系樹脂層が前記の両外層に挟まれる層の少なくとも 1 層とすることができる。

さらに、少なくとも 3 層から形成し、前記未延伸ポリ乳酸系樹脂が両外層であり、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂層が両外層に挟まれる層の少なくとも 1 層とすることができる。

また、前記未延伸ポリ乳酸系樹脂とポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂層を共押出により積層することができる。

さらに、上記したいずれかに記載の生分解性積層シートを、前記ポリ乳酸系樹脂以外

の生分解性樹脂の融点以上で成形することができる。

さらにまた、上記したいずれかに記載の生分解性積層シートを用いて成形体を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態を説明する。

本発明に係わる生分解性積層シートは、結晶化度が20%以下の未延伸ポリ乳酸系樹脂からなる層と、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層とを有する積層シートである。

本発明に用いられるポリ乳酸系樹脂は、ポリ乳酸系重合体から構成される。このポリ乳酸系重合体としては、構造単位がL-乳酸又はD-乳酸であるホモポリマー、すなわち、ポリ(L-乳酸)又はポリ(D-乳酸)、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸の両方である共重合体、すなわち、ポリ(DL-乳酸)や、これらの混合体をいい、さらには $\alpha$ -ヒドロキシカルボン酸やジオール/ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

ポリ乳酸系重合体の重合法としては、縮重合法、開環重合法など公知のいずれの方法を採用することができる。例えば、縮重合法ではL-乳酸又はD-乳酸、あるいはこれらの混合物を直接脱水縮重合して任意の組成を持ったポリ乳酸系重合体を得ることができる。

また、開環重合法では乳酸の環状二量体であるラクチドを、必要に応じて重合調整剤等を用いながら、選ばれた触媒を使用してポリ乳酸系重合体を得ることができる。ラクチドにはL-乳酸の2量体であるL-ラクチド、D-乳酸の2量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより任意の組成、結晶性をもつポリ乳酸系重合体を得ることができる。

さらに、耐熱性を向上させるなどの必要に応じ、少量共重合成分として、テレフタル酸等の非脂肪族ジカルボン酸、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等の非脂肪族ジオール等を用いてもよい。

さらにまた、分子量増大を目的として少量の鎖延長剤、例えばジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することができる。

前記ポリ乳酸系重合体に共重合される前記の他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体(L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸)、

グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類があげられる。

前記ポリ乳酸系重合体に共重合される前記脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等があげられる。また、前記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等があげられる。

ただし、これらの場合のポリ乳酸系樹脂中の組成比はあくまでもポリ乳酸が主体であり、モル%としては乳酸が50モル%以上のものである。

前記ポリ乳酸系重合体の重量平均分子量の好ましい範囲としては5万から40万、好ましくは10万から25万であり、この範囲を下回る場合は実用物性がほとんど発現されず、上回る場合には、熔融粘度が高すぎて成形加工性に劣る。

前記のポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂は、本発明の生分解性積層シート及びその成形体に耐熱性、耐衝撃性を付与するための構成成分である。

このポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂としては、ポリエステルアミド系樹脂、セルロース系樹脂、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン、等があげられる。

上記ポリエステルアミド系樹脂としては、カプロラクトンとカプロラクタムとの共重合体等があげられ、また、上記セルロース系樹脂としては、酢酸セルロース等があげられる。

上記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステルとしては、ポリヒドロキシカルボン酸、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸又は芳香族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステル又は脂肪族芳香族ポリエステル、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸、及びヒドロキシカルボン酸から得られる脂肪族ポリエステル共重合体、環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル、菌体内で生合成される脂肪族ポリエステル等があげられる。

ポリヒドロキシカルボン酸としては、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸の単独重合体や共重合体 that あげられる。

前記の脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等があげられる。また、前記脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等があげられる。

前記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸等があげられる。

これらの脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族ポリエステルや、脂肪族ジオール、脂肪族ジカルボン酸及び芳香族ジカルボン酸を縮合して得られる脂肪族芳香族ポリエステルは、前記の各化合物の中からそれぞれ1種類以上を選んで縮重合し、さらに、必要に応じてイソシアネート化合物等でジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。

脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸、及びヒドロキシカルボン酸から得られる脂肪族ポリエステル共重合体に用いられる脂肪族ジオール、脂肪族カルボン酸については前記と同様なものが挙げられ、またヒドロキシカルボン酸についてはL-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ3,3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等が挙げられ、例えばポリブチレンサクシネート乳酸、ポリブチレンサクシネートアジペート乳酸等がある。

ただし、この場合の組成比はあくまでも脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸が主体であり、モル%としては脂肪族ジオール：35～49.99モル%、脂肪族ジカルボン酸：35～49.99モル%、ヒドロキシカルボン酸：0.02～30モル%のものである。

前記環状ラクトン類を開環重合した脂肪族ポリエステルは、環状モノマーとして、ε-カプロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン等の1種類又はそれ以上を重合することによって得られる。

前記合成系脂肪族ポリエステルとしては、環状酸無水物とオキシラン類、例えば、無水コハク酸とエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体があげられる。

前記菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルとしては、アルカリゲネスユートロファスをはじめとする菌体内でアセチルコエンチームA（アセチルCoA）により生合成される脂肪族ポリエステルがあげられる。この菌体内で生合成される脂肪族ポリエステルは、主にポリ-β-ヒドロキシ酪酸（ポリ3HB）であるが、プラスチックとしての実用特性向上のために、ヒドロキシ吉草酸（HV）を共重合し、ポリ（3HB-CO-3HV）の共重合体にすることが工業的に有利である。HV共重合比は、一般的に0

～40mol%が好ましい。さらに、ヒドロキシ吉草酸のかわりに3-ヒドロキシヘキサノエート、3-ヒドロキシオクタノエート、3-ヒドロキシオクタデカノエート等の長鎖のヒドロシアルカノエートを共重合してもよい。

上記のポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族系ポリエステル of 好ましい具体例としては、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリブチレンアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネートアジペートテレフタレート、ポリブチレンサクシネート乳酸、ポリブチレンサクシネートアジペート乳酸、ポリエステルカーボネート、ポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシバリレートの共重合体及びポリヒドロキシブチレートとポリヒドロキシヘキサノエートの共重合体からなる群から選択された少なくとも1種をあげることができる。

本発明にかかる生分解性積層シート的一方の層の構成成分である未延伸ポリ乳酸系樹脂の結晶化度としては、20%以下が好ましく、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。

未延伸ポリ乳酸系樹脂の結晶化度を20%以下に抑える方法としては特に限定はされないが、例えば押出機で押し出されたシートをキャストイングロール等の冷却ロール（温度15～60℃の条件下）で冷却し、ポリ乳酸系樹脂の結晶化を抑える方法や、ポリ乳酸系樹脂中のD-乳酸とL-乳酸の割合を調整し、例えば、L-乳酸とD-乳酸との割合がおおよそ95：5～5：95のランダム共重合体では結晶性が低くなるため、これら結晶性の低いポリ乳酸系重合体を使用する方法等が挙げられる。

未延伸ポリ乳酸系樹脂層の結晶化度が20%を越えると成形加工性が悪くなり、真空成形や圧空成形等の汎用成形が困難となる。また結晶化度が20%を越えるとポリ乳酸系樹脂の球晶の成長のために透明性も悪くなる。

ポリ乳酸系樹脂の結晶化度については20%以下であればその下限に制限はなく、0%でもよい。

前記未延伸ポリ乳酸系樹脂層は、未延伸のものが好ましい。ポリ乳酸系樹脂を延伸したシートを用いると、成形体を得るためには、例えば9kg/cm<sup>2</sup>程度の過大な圧力が必要となり、真空成形等の低圧での成形が困難となる。また、延伸シートは、未延伸のものに比べて、延伸の工程が余分に必要のため、コスト的にも不利である。

本発明にかかる生分解性積層シートのもう一方の層の構成成分であるポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂のガラス転移点温度は0℃以下が好ましく、-20℃以下がより好ましい。0℃より高いと耐衝撃性改良効果が不十分な場合がある。また、ガラス転移温



度の下限は、特に限定されないが、実際的には $-60^{\circ}\text{C}$ 以上が好ましい。ガラス転移温度が $-60^{\circ}\text{C}$ より低い材料では、融点が $80^{\circ}\text{C}$ より低くなり、耐熱性が不十分となる場合がある。

また、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の融点は $80^{\circ}\text{C}$ 以上であることが必要である。融点が $80^{\circ}\text{C}$ 以下であると成形体の耐熱性が不十分な場合がある。また、融点の上限は、特に限定されないが、成形性の観点から、 $170^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層は、延伸されたもの、あるいは未延伸のものいずれでも構わないが、先に述べたようにコストの面からは、未延伸の方がより好ましい。

本発明の生分解性積層シートの厚さは、通常の熱成形技術に使用できる程度の厚さで有れば、特に制限されないが、通常は総厚さが $0.07\sim 2.0\text{ mm}$ の範囲である。

またポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層の層厚と全層の層厚の関係は、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層の層厚比が全層の層厚に対して $0.005\sim 0.7$ である。具体的にはポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層の厚さは、好適には $0.003\sim 0.1\text{ mm}$ 、更に好適には $0.005\text{ mm}\sim 0.05\text{ mm}$ である。

ポリ乳酸系樹脂の層の厚さは全層の厚さからポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層の厚さを差し引いた厚さである。

本発明の生分解性積層シートは、前記の所定の未延伸ポリ乳酸系樹脂層と、所定のポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層との2層を含んでいればよく、少なくとも2層から形成されていればよい。

さらに、本発明の生分解性積層シートが少なくとも3層から形成されている場合は、前記一方の層が両外層であり、他方の層が両外層に挟まれる層の少なくとも1層であればよい。すなわち、具体的には、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層が両外層を構成し、前記未延伸ポリ乳酸系樹脂層が前記の両外層に挟まれる層の少なくとも1層である場合か、又は、前記未延伸ポリ乳酸系樹脂が両外層であり、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層が両外層に挟まれる層の少なくとも1層である場合がよい。

また、本発明の目的を損なわない範囲で、製造過程で生じる端材を他方の層に再生混入してもよい。

本発明の生分解性積層シートの製造方法は本発明の目的を損なわなければ、特に限定されないが、例えば、①ポリ乳酸系樹脂の層とポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂から

なる層とを2又は3台以上の押出機を用い、マルチマニホールド又はフィードブロック方式の口金で積層化し、熔融シートとして押し出す共押出法、②巻き出した一方の層の上にもう一方の樹脂をコーティングする方法、③適温にある各層をロールやプレス機を使って熱圧着する方法、あるいは④接着剤を使って貼合せる方法等が上げられるが製造プロセスの簡便性やコスト等を勘案すると共押出法が好ましい。

前記生分解性積層シートの成形温度は、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の融点以上が好ましい。前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の融点未満では耐熱性や成形性が不十分となる場合がある。

本発明に係る生分解性積層シートを、成形金型を用いる方法等の任意の方法で成形することにより、成形体を得ることができる。この成形体の例としては例えば、弁当箱、鮮魚・精肉・青果・豆腐・惣菜・デザート・インスタントラーメン等の食品用のトレーやカップ、歯ブラシ・電池・医薬品・化粧品等の包装用容器、プリン・ジャム・カレー等のホットフィル容器、折り曲げ罫線を入れたプラスチックケース、あるいはIC・トランジスタ・ダイオード等の電子部品搬送用トレー、キャリアテープ等が挙げられる。

さらに本発明の生分解性積層シートには、副次的添加剤を加えて色々な改質を行うことが出来る。副次的添加剤の例としては安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、静電剤、導電剤、離型剤、可塑剤、香料、抗菌剤、核形成剤等その他類似のものが挙げられる。

## 実施例

以下に製造例、実施例、及び比較例等を示し、本発明を詳述するがこれらにより本発明は何ら制限を受けるものではない。なお実施例、及び比較例中の物性値は以下の方法により測定、評価した。

### ◆耐熱性

生分解性積層シートから得られた成形体を熱風循環式オープン（アドバンテック社製FC-610）を用いて、80℃で20分間熱処理を行った後、23±2℃まで放冷した。そして、熱処理後の成形体に23±2℃の水に入れ、この成形体を満たす水の体積を、熱処理後の成形体の容積（内容積）とした。一方、熱処理することなく、23±2℃で放置した成形体に23±2℃の水に入れ、この成形体を満たす水の体積を、熱処理前の成形体の容積（内容積）とした。これらを用いて、成形体の容積の容積減容率を下記式から算出した。

容積減容率% = { 1 - (熱処理後の成形体容積 / 熱処理前の成形体容積) } × 100

◆耐衝撃性

東洋精機製ハイドロショット衝撃試験機（型式HTM-1）を用い、温度23℃下で直径：1/2インチの撃芯を3m/secの速度で生分解性シートに衝突させ、破壊に要したエネルギーを算出した。

◆結晶化温度

JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法（以下、「DSC」と略する。）にて昇温速度：10℃/minで生分解性シート中のポリ乳酸系樹脂に起因する $\Delta H_m$ 及び $\Delta H_c$ を測定し、以下の式によりポリ乳酸系樹脂の結晶化度を算出した。

結晶化度： $\chi_c\%$  = ( $\Delta H_m - \Delta H_c$ ) / (92.8 × シート中のポリ乳酸系樹脂の割合) × 100

◆融点

JIS-K-7121に基づき、示差走査熱量測定法（DSC）にて昇温速度：10℃/minで融点を測定した。

◆成形性

φ100mm、深さ30mm、絞り比0.3の成形金型（金型温度25℃）を用いて真空成形（真空圧：-70cmHg）を行い、成形体の型賦形状態を観察した。

◆ヘーズ

JIS-K-7105に基づき測定を行った。

（実施例1）

ピューラックジャパン製レーラクチド（商品名：PURASORB L）100kgに、オクチル酸スズ15ppm添加し、攪拌機と加熱装置を備えた500リットルバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度100rpmで、60分重合を行った。得られた溶融物を、真空ベントを3段備えた三菱重工製40mmφ同方向2軸押出機に供し、ベント圧4torrで脱揮しながら、200℃でストランド状に押出しペレット化し、70℃×24hr乾燥させた。得られたポリ乳酸系樹脂の重量平均分子量は20万、L体含有量は99.5%であった。またDSCによる融点は171℃であった。

上記ペレットをφ65mm単軸押出機に供給し、200℃でマルチマニホールド式の口金より中間層として押し出した。

また同時にポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂としてポリブチレンサクシネートアジ

ペート（昭和高分子製ビオノーレ 3003 融点：95℃、ガラス転移点：-40℃）の乾燥済ペレットをφ32単軸押出機に供給し、190℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層用として押し出した。このとき、表層、中間層、裏層の厚み比をおよそ1：28：1となるように押出量を調整した。

押し出した熔融シートを40℃のキャストロールに接触させ、厚み300μの生分解性積層シートを得た。得られた生分解性積層シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は9%であった。

次に、得られた生分解性積層シートを用いて成形体を成形した。すなわち、成形金型（金型温度25℃）を用いて、シート温度100℃、真空圧：-70cmHgの条件下で真空成形を行い、生分解性の成形体を得た。得られた成形体について、80℃×20minでの耐熱性、耐衝撃性、成形性及びヘーズの評価を行った。その結果を表1に示す。

#### （実施例2）

表層、中間層、裏層の厚み比を1：8：1に変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性積層シートを得た。得られた生分解性積層シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8%であった。

また、得られた生分解性積層シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。

得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### （実施例3）

表層、中間層、裏層の厚み比を1：4：1に変更した以外は実施例1と同様にして、生分解性積層シートを得た。得られた生分解性積層シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8%であった。

また、得られた生分解性積層シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。

得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

#### （実施例4）

実施例1で用いたポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂をφ65mm単軸押出機に供給し、190℃でマルチマニホールド式の口金より中間層として押し出した。

また同時に実施例1で用いたポリ乳酸系樹脂をφ32単軸押出機に供給し、200℃でマルチマニホールド式の口金より表裏層用として押し出した。このとき、表層、中間層、裏層の厚み比をおよそ2.5：1：2.5となるように押出量を調整した。

押し出した熔融シートを40℃のキャストロールに接触させ、厚み300μの生分解

性積層シートを得た。得られた生分解性積層シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は7%であった。

また、得られた生分解性積層シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

(実施例5)

ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂としてポリブチレンサクシネート（昭和高分子製ピオノーレ1001 融点：111℃、ガラス転移点：-40℃）を用いた以外は実施例1と同様にして、生分解性積層シートを得た。得られた生分解性積層シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8%であった。

また、得られた生分解性積層シートを用いてシート温度120℃、真空圧：-70 cmHgの条件下で真空成形を行い、生分解性の成形体を得た。

得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

(実施例6)

ピューラックジャパン製L-ラクチド（商品名：PURASORB L）90kgと同社製DL-ラクチド（商品名：PURASORB DL）10kgに、オクチル酸スズ15ppm添加し、攪拌機と加熱装置を備えた500リットルバッチ式重合槽に入れた。窒素置換を行い、185℃、攪拌速度100rpmで、60分重合を行った。得られた熔融物を、真空ベントを3段備えた三菱重工製40mmφ同方向2軸押出機に供し、ベント圧4torrで脱揮しながら、200℃でストランド状に押し出し、ペレット化し、70℃×24hrで乾燥させた。

得られた乳酸系樹脂の重量平均分子量は20万、L体含有量は94.8%であった。またDSCによる融点は165℃であった。

得られたペレットを使用した以外は実施例1と同様にして、生分解性積層シートを得た。得られた生分解性積層シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は4%であった。

また、得られた生分解性積層シートを用いて、実施例1と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

(比較例1)

実施例1で用いたポリ乳酸系樹脂をφ65mm単軸押出機に供給し、200℃で単層用口金より押し出した。押し出した熔融シートを40℃のキャストロールに接触させ、厚み300μmのポリ乳酸系樹脂単層のシートを得た。得られた生分解性シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は8%であった。

また、得られた生分解性シートを用いて、実施例 1 と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

(比較例 2)

実施例 1 で得られた生分解性積層シートを  $80^{\circ}\text{C} \times 24 \text{ h r}$  熱風オープン内で熱処理を行った。熱処理後に得られた生分解性積層シートのポリ乳酸系樹脂の結晶化度は 33% であった。

また、得られた生分解性積層シートを用いて、実施例 1 と同様にして成形体を得た。得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

(比較例 3)

実施例 1 で得られた生分解性積層シートをシート温度  $75^{\circ}\text{C}$ 、真空圧： $-70 \text{ cmHg}$  の条件下で真空成形を行い、生分解性の成形体を得た。

得られた成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

(結果)

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 6 は耐熱性、耐衝撃性、成形性いずれも問題なく、良好な成形体を得られた。またポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層の比率が小さいものについては透明性も良好であった。

一方、比較例 1 ではポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層が無いために耐熱性、耐衝撃性に問題があった。

比較例 2 ではポリ乳酸系樹脂の結晶化度が高いために成形体の型賦形性が不十分であり、また透明性もなかった。

比較例 3 はポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の融点未満で成形しているために耐熱性に問題があり、また成形体の型賦形性も十分ではなかった。

## 発明の効果

以上のように本発明ではポリ乳酸系樹脂とポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の積層シートを成形に用いることで、真空成形、圧空成形、真空圧空成形、及びプレス成形等の種々の成形が可能なポリ乳酸系樹脂で、かつ耐熱性、耐衝撃性、透明性及び成形性に優れた成形体を提供することが出来る。

表 1

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3
表裏層	—	B	B	B	A	B	B	A	B	B
樹脂 厚み	μ	各10	各30	各50	各125	各10	各10	—	各10	各10
中間層	—	A	A	A	B	A	A	A	A	A
樹脂 厚み	μ	280	240	200	50	280	280	—	280	280
シート厚み	μ	300	300	300	300	300	300	300	300	300
表裏層/全層厚み比 (μ)	—	0.07	0.2	0.33	0.17	0.07	0.07	0	0.07	0.07
結晶化度	%	9	8	8	7	8	4	8	33	9
成形温度	°C	100	100	100	100	120	100	100	100	75
耐熱性/容積減容率	%	1.5	1	0.5	1.1	0.8	1.1	85	1	31.5
耐衝撃性	kgf・mm	15	25	50	24	14	15	4	17	15
ヘーズ	%	9	26	45	20	30	9	3	測定不可	9
成形性	—	○	○	○	○	○	○	○	×	△

◆ A : ポリ乳酸系樹脂 B : ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂  
◆ 結晶化度 : 生分解性積層シート中のポリ乳酸系樹脂の結晶化度  
◆ 成形温度 : 成形時の生分解性積層シートの温度

## 請 求 の 範 囲

1. 結晶化度が20%以下の未延伸ポリ乳酸系樹脂層と、ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層とを有する生分解性積層シート。
2. 上記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂が、ガラス転移温度が0℃以下、及び融点が80℃以上のポリ乳酸系樹脂以外の生分解性脂肪族ポリエステルである請求項1に記載の生分解性積層シート。
3. 少なくとも3層から形成され、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層が両外層を構成し、前記未延伸ポリ乳酸系樹脂層が前記の両外層に挟まれる層の少なくとも1層である請求項1又は2に記載の生分解性積層シート。
4. 少なくとも3層から形成され、前記未延伸ポリ乳酸系樹脂が両外層であり、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層が両外層に挟まれる層の少なくとも1層である請求項1又は2に記載の生分解性積層シート。
5. 前記未延伸ポリ乳酸系樹脂とポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂からなる層を共押出により積層したことを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の生分解性積層シート。
6. 請求項1乃至5のいずれかに記載の生分解性積層シートを、前記ポリ乳酸系樹脂以外の生分解性樹脂の融点以上で成形する生分解性積層シートの成形方法。
7. 請求項1乃至5のいずれかに記載の生分解性積層シートを用いた成形体。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/08821

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/36,

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 8-323946 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 10 December, 1996 (10.12.96), Claims; Par. Nos. [0067], [0071]; example 7 (Family: none)	1-3, 5-7 1-3, 5-7
X Y	EP 1008629 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.), 14 June, 2000 (14.06.00), Full text & JP 2000-238194 A Full text; particularly, examples 3, 5	1, 2, 4-7 1, 2, 4-7
X	EP 514137 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.), 19 November, 1992 (19.11.92), Full text & JP 5-38784 A	1, 6, 7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

 Date of the actual completion of the international search  
 05 September, 2003 (05.09.03)

 Date of mailing of the international search report  
 24 September, 2003 (24.09.03)

 Name and mailing address of the ISA/  
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/08821

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 909640 A (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA), 21 April, 1999 (21.04.99), Full text & JP 10-80990 A	1-7
Y	JP 7-308961 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 28 November, 1995 (28.11.95), Full text (Family: none)	1-7
A	JP 10-100353 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 21 April, 1998 (21.04.98), Full text (Family: none)	1-7

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B27/36

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-323946 A (三菱樹脂株式会社) 1996. 1	1-3, 5-7
Y	2. 10, 特許請求の範囲, 段落【0067】, 【0071】, 実 施例7 (ファミリーなし)	1-3, 5-7
X	EP 1008629 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)	1, 2, 4-7
Y	2000. 06. 14, 全文 & JP 2000-238194 A, 全文, 特に実施例3, 実施例5	1, 2, 4-7
X	EP 514137 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 199	1, 6, 7
	2. 11. 19, 全文 & JP 5-38784 A	

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 09. 03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 909640 A (KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 1999. 04. 21, 全文 & JP 10-80990 A	1-7
Y	JP 7-308961 A (三菱樹脂株式会社) 1995. 1. 28, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 10-100353 A (三菱樹脂株式会社) 1998. 04. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-7